

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-135483

⑬ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和63年(1988)6月7日

C 09 K 15/34

A 23 L 3/34

C 09 K 15/00

15/06

2115-4H

A-7329-4B

2115-4H

2115-4H

審査請求 未請求 発明の数 2 (全6頁)

⑮ 発明の名称 抗酸化剤

⑯ 特 願 昭61-280984

⑰ 出 願 昭61(1986)11月26日

⑱ 発 明 者 岩 井 好 夫 静岡県藤枝市平島625の6
⑱ 発 明 者 佐 野 孝 文 静岡県庵原郡富士川町南松野1759の4
⑱ 発 明 者 柏 俣 操 神奈川県横浜市戸塚区中田町1689
⑱ 発 明 者 金 岡 満 郎 埼玉県入間市大字新久457の2
⑰ 出 願 人 三 共 株 式 会 社 東京都中央区日本橋本町3丁目1番地の6
⑰ 出 願 人 フジ製糖株式会社 静岡県清水市清開1丁目4番10号
⑲ 代 理 人 弁理士 櫻出 庄治

明 細 書

1. 発明の名称

抗酸化剤

2. 特許請求の範囲

- (1) 水溶性抗酸化活性物質の一種又は二種以上を含む水溶液100重量部を必要に応じて相乗剤と共に一種又は二種以上の親油性乳化剤1～500重量部にて乳化した油中水型の親油性抗酸化剤。
- (2) 水溶性抗酸化活性物質が茶葉抽出物(茶葉粗カテキン)、没食子酸、アスコルビン酸並びに動植物及び微生物から抽出された水溶性抗酸化成分より選択されたものである特許請求の範囲第1項記載の抗酸化剤。
- (3) 水溶性抗酸化活性物質の一種又は二種以上を含む水溶液中の該活性物質の濃度が5～80重量%である特許請求の範囲第1項及び第2項記載の抗酸化剤。
- (4) 相乗剤が脂肪族ヒドロキシカルボン酸及び油溶性抗酸化活性物質から選択されたもので

ある特許請求の範囲第1項乃至第3項記載の抗酸化剤。

- (5) 相乗剤の添加量が0.1～20重量%である特許請求の範囲第1項乃至第4項記載の抗酸化剤。
- (6) 水溶性抗酸化活性物質の一種又は二種以上を含む水溶液100重量部を必要に応じて相乗剤と共に一種又は二種以上の親油性乳化剤1～500重量部にて乳化した油中水型の親油性抗酸化剤100重量部を一種又は二種以上の親水性乳化剤0.1～100重量部にて乳化した水中油型の親水性抗酸化剤。
- (7) 水溶性抗酸化活性物質が茶葉抽出物(茶葉粗カテキン)、没食子酸、アスコルビン酸並びに動植物及び微生物から抽出された水溶性抗酸化成分より選択されたものである特許請求の範囲第6項記載の抗酸化剤。
- (8) 水溶性抗酸化活性物質の一種又は二種以上を含む水溶液中の該活性物質の濃度が5～80重量%である特許請求の範囲第6項及び第7

項記載の抗酸化剤。

- (9) 相乗剤が脂肪族ヒドロキシカルボン酸及び油溶性抗酸化活性物質から選択されたものである特許請求の範囲第6項乃至第8項記載の抗酸化剤。

- (10) 相乗剤の添加量の0.1～20重量%である特許請求の範囲第6項乃至第9項記載の抗酸化剤。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は抗酸化剤に関し、更に詳しくは、水溶性抗酸化活性物質を含有する改善された性質を有する製剤化された抗酸化剤に関するもので、水溶性抗酸化活性物質の油脂に対する親和性を高めた強力な抗酸化力を有する抗酸化剤であり、食品、化粧品、医薬品および石油製品などの広い分野に利用される。

(従来の技術)

水溶性抗酸化活性物質としては、茶葉抽出物(茶葉粗カテキン)、没食子酸、アスコルビン

酸となく、水溶性抗酸化活性物質に親油性を付与し、油脂に対する親和性を持たせた抗酸化剤の開発が望まれていた。

(問題点を解決するための手段)

本発明者等は、上記の問題点を解決するために水溶性抗酸化活性物質の性質について種々検討を重ねているうちに、該物質を含む水溶液に特定量の親油性乳化剤を加えて油中水型の乳化液とすることによつて、安定で抗酸化力の低下しない且つ油脂に対して親和性の高い抗酸化剤を得ることができた。また更にこれに特定量の親水性乳化剤を添加することによつて、安定で抗酸化力の低下しない水中油型の親水性抗酸化剤を得ることができた。

即ち、本発明は、水溶性抗酸化活性物質の一種または二種以上を含む水溶液100重量部を一種又は二種以上の親油性乳化剤1～500重量部にて乳化することによつて得られた油中水型の親油性抗酸化剤に関わるものであり、また更に、この親油性抗酸化剤100重量部を一種又

酸などが知られており、いずれもその強い還元力に基づく高い抗酸化活性が期待されているにも拘らず、油脂に対する溶解度が極めて低いため、油性の状態では本来の強い抗酸化能が発現されにくいという難点を有している。

そこで、従来、それら水溶性抗酸化活性物質の油脂に対する溶解度を高めるために、化学反応によつて例えば没食子酸からは没食子酸プロピル、アスコルビン酸からはアスコルビン酸ステアリン酸エステルのような誘導体に変換して使用されていた。

(発明が解決しようとする問題点)

しかしながら、利用分野によつてはそのような誘導体への変換が好ましくない場合もあり、例えば食品分野においては化学合成品の使用はあまり歓迎されない傾向にある。また誘導体にした場合には、分子量増加に伴ない単位重量当りの抗酸化活性は低下するにも拘らず価格が上昇するという不都合な点も生じた。

そこで化学合成による誘導体への変換を行な

は二種以上の親水性乳化剤0.1～100重量部にて乳化することによつて得られた水中油型の親水性抗酸化剤に関わるものである。

上記の抗酸化剤には必要に応じて相乗剤を添加することができるが、添加の時期としては最初の乳化時が好ましい。

本発明に使用される水溶性抗酸化活性物質としては、特に限定はなく、例えば茶葉抽出物(茶葉粗カテキン)、没食子酸、アスコルビン酸などのほか、動植物や微生物から抽出された水溶性抗酸化活性成分も本発明の抗酸化剤の原料となり得る。

水溶性抗酸化活性物質を含む水溶液中の該物質の濃度は5～80重量%が好ましく、5重量%以下では抗酸化活性が低くて実用性に乏しく、80重量%以上では経時における抗酸化活性の低下が認められる場合が多くなる。

親油性乳化剤として好適なものとしては、市販の各種グリセリン脂肪酸エステル、プロピレングリコール脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪

酸エステル、シヨ糖脂肪酸エステル、ポリグリセリン脂肪酸エステル、ペンタエリスリトール脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビト脂肪酸エステル、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンフェニルエーテル、ポリオキシエチレンヒマシ油、ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油およびレシテンなどがあげられる。親油性乳化剤の使用量は、乳化剤の種類および所望される抗酸化剤の油脂に対する親和性によつても異なるが、水溶性抗酸化活性物質を含む水溶液100重量部に対して約1~500重量部、好ましくは50~500重量部程度である。

親水性乳化剤として好適なものとしては、市販の各種アニオン系、非イオン系、カチオン系、両性系の種々の乳化剤を使用することができる。アニオン系乳化剤としては、例えば石けんN-アシルアミノ酸塩、アルキルエーテルカルボン酸、アシル化ペプチド等のカルボン酸塩、例え

び硬化ヒマシ油、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビトール脂肪酸エステルのようなエーテルエステル型活性剤、例えばポリオキシエチレングリコール脂肪酸エステル、脂肪酸モノグリセリド、ソルビタン脂肪酸エステル、シヨ糖脂肪酸エステル、ポリグリセリン脂肪酸エステルのようなエステル型活性剤、例えば脂肪酸アルカノールアミド、ポリオキシエチレン脂肪酸アミド、ポリオキシエチレンアルキルアミン、アルキルアミンオキサイドのような含窒素型活性剤などがあげられる。カチオン系乳化剤としては、例えばアルキルアミン塩、4級アンモニウム塩、ベンザルコニウム塩、ピリジニウム塩などがあげられ、更に両性系乳化剤としては、例えばカルボキシベタイン型、アミノカルボン酸塩、イミダゾリニウムベタイン、レシテンなどがあげられる。親水性乳化剤の使用量は、乳化剤の種類によつても異なるが、親油性抗酸化剤100重量部に対して約0.1~100重量部、好ましく

ばアルキルスルホン酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸およびそのホルマリン縮合物、ジアルキルスルホコハク酸エステル塩、 α -オレフィンスルホン酸塩、N-アシルメチルタウリン等のスルホン酸塩、例えば硫酸化油、アルキル硫酸塩、アルキルエーテル硫酸塩、アルキルアリルエーテル硫酸塩、アルキルアミド硫酸塩のような硫酸エステル塩、例えばアルキルリン酸塩、アルキルエーテルリン酸塩、アルキルアリルエーテルリン酸塩のようなリン酸エステル塩などがあげられる。また非イオン系乳化剤としては、例えばポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレン2級アルコールエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、アルキルフェノールホルマリン縮合物の酸化エチレン誘導体、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロックポリマーなどのエーテル型活性剤、例えばポリオキシエチレングリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンヒマシ油およ

は30~60重量部程度である。

本発明に係る親油性および親水性抗酸化剤には、その抗酸化活性を高めるために相乗剤の一種または二種以上を添加することもできる。相乗剤としては有機酸好適には例えばクエン酸、リンゴ酸、酒石酸のような脂肪族ヒドロキシカルボン酸および油性抗酸化活性物質、例えばトコフェロールなどをあげることができる。相乗剤の添加量は待ようとする抗酸化剤に対して0.1~2.0重量部程度が好ましい。

本発明の抗酸化剤は親油性抗酸化剤と親水性抗酸化剤の2種類であるが、前者は油脂に分散させたときに本来の油性抗酸化剤より優れた抗酸化活性を示し、後者は、油性抗酸化剤を乳化して水分散性としたものより優れた効果を示した。

〔実施例〕

以下に実施例および参考例を示して本発明を更に詳しく説明するが、これによつて限定されるものではない。

実施例1

茶葉抽出物(茶葉粗カテキン)10gに水10gを加え、加温して溶解させた後、ヘキサグリセリン縮合リシノレイン酸エステル(HLB. 3)80gを加え、毎分9000回転で2分間攪拌し乳化を行ない親油性抗酸化剤100gを得た。これをサンプル(I)とし、抗酸化活性を第1表に示した。

実施例2

茶葉抽出物(茶葉粗カテキン)10gおよびクエン酸10gに水10gを加え加温溶解させた後ヘキサグリセリン縮合リシノレイン酸エステル(HLB. 3)30gと大豆油40gとを加え、毎分9000回転で2分間攪拌して乳化を行ない親油性抗酸化剤100gを得た。これをサンプル(II)とし、その活性を第1表に示した。

実施例3

茶葉抽出物(茶葉粗カテキン)10gおよびクエン酸10gに水10gを加え加温溶解させた後ヘキサグリセリン縮合リシノレイン酸エス

リンゴ酸10gに水10gを加えて加温溶解させた後、以下実施例2と同様に乳化を行ない親油性抗酸化剤100gを得た。

実施例7

茶葉抽出物(茶葉粗カテキン)5gに水5gを加えて加温溶解させた後ヘキサグリセリン縮合リシノレイン酸エステル(HLB. 3)15gを加え、毎分9000回転で攪拌して乳化を行ない親油性抗酸化剤となした後、これにデカグリセリンモノオレイン酸エステル(HLB. 12)15gおよびグリセリン60gからなる溶液を添加し、毎分5000回転で2分間攪拌して乳化し親水性抗酸化剤100gを得た。

上記実施例7で得られた親水性抗酸化剤を10倍水希釈液とし、製造直後のアツの開きを浸漬させた。このものの乾燥直後並びに冷蔵4日後および10日後における抽出油脂中の過酸化物質を無処理のものそれと比較すると、次表のように有意に低かつた。

テル(HLB. 3)30g、天然ビタミンE(トコフェロール含量70%)10gおよび大豆油30gを加え、毎分9000回転で2分間攪拌し乳化を行ない親油性抗酸化剤100gを得た。これをサンプル(III)とし、その活性を第1表に示した。

実施例4

L-アスコルビン酸10gに水30gを加えて溶解させた後ヘキサグリセリン縮合リシノレイン酸エステル(HLB. 3)60gを加え、毎分9000回転で2分間攪拌して乳化を行ない親油性抗酸化剤100gを得た。これをサンプル(IV)とし、その活性を第1表に示した。

実施例5

茶葉抽出物(茶葉粗カテキン)10gおよび酒石酸10gに水10gを加えて加温溶解させた後、以下実施例2と同様に乳化を行ない親油性抗酸化剤100gを得た。

実施例6

茶葉抽出物(茶葉粗カテキン)10gおよび

	過酸化物質(meq/kg)		
	直 後	冷蔵4日	冷蔵10日
処 理 区	0	0	10.5
無処理区	5	7.5	20.9

実施例8

茶葉抽出物(茶葉粗カテキン)5gおよびクエン酸5gに水5gを加えて加温溶解させた後、ヘキサグリセリン縮合リシノレイン酸エステル(HLB. 3)15gを加え、毎分9000回転で攪拌して乳化を行ない親油性抗酸化剤となした後、これにデカグリセリンモノオレイン酸エステル(HLB. 12)15gおよびグリセリン55gからなる溶液を添加し、毎分5000回転で2分間攪拌して乳化し親水性抗酸化剤100gを得た。

実施例9

茶葉抽出物(茶葉粗カテキン)5gおよび酒石酸5gに水5gを加えて加温溶解させた後、以下実施例8と同様に乳化を行ない親水性抗酸化剤100gを得た。

実施例 10

茶葉抽出物（茶葉粗カテキン）5 g およびリノール酸 5 g に水 5 g を加えて加温溶解させた後、以下実施例 8 と同様に乳化を行ない親水性抗酸化剤 100 g を得た。

実施例 11

茶葉抽出物（茶葉粗カテキン）5 g およびクエン酸 5 g に水 5 g を加えて加温溶解させた後、ヘキサグリセリン縮合リノレイン酸エステル（HLB. 3）15 g を加え、毎分 9000 回転で攪拌して乳化を行ない親油性抗酸化剤となした後、これにデカグリセリンモノオレイン酸エステル（HLB. 12）15 g、天然ビタミン E（純トコフェロール含有 70%）5 g およびグリセリン 50 g からなる混合物を添加し毎分 5000 回転で 2 分間攪拌して乳化し親水性抗酸化剤 100 g を得た。

試験例 過酸化物価（meq/kg）の測定法—リノール酸エチルチオに対する抗酸化活性

高さ 35 mm、内径 15 mm、容量 5 mL のガラス

瓶に、リノール酸エチル（東京化成株式会社製、>90% (GC)）2 g をとり、これにエタノールに溶解させた各抗酸化成分（抗酸化剤）の溶液を第 1 段に記載の添加量になるように 0.05~0.1 mL 加えてよく混合し（開始時）、密栓することなく 63℃±1℃で 16 時間放置する。この約 1 g を精密に三角フラスコ（200 mL 共栓）に秤りとり、溶媒（クロロホルム：氷酢酸=2:3 (v/v) 混合溶媒）25 mL を加え密栓して静かに振り混ぜる。次に飽和ヨウ化カリウム水溶液 1 mL を加えて密栓し、更に 1 分間静かに振り混ぜる。室温で暗所に 5 分間放置した後 7.5 mL の水を加え、攪拌しながら N/100 チオ硫酸ナトリウム溶液で滴定する。

$$\text{過酸化物価 (meq/kg)} = \frac{N/100 \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 (\text{mL}) \times f \times 10}{\text{リノール酸エチル (g)}}$$

f : N/100 Na₂S₂O₃ 溶液の規定底係数

第 1 表

	過酸化物価 (meq/kg)		抗酸化剤 添加量 (ppm)	活性成分として 添加量 (ppm)
	開始時	63℃, 16時間		
I	16	47	445	44.5
II	16	32	430	43.0
III	16	18	420	42.0
IV	16	108	530	53.0
BHT	16	94	25	25.0
トコフェロール ミックス (80%)	16	105	50	40.0
対 照	16	145	-	-

参考例 茶葉抽出物（茶葉粗カテキン）の製法

煎茶製造時に副産するくず茶葉 30 kg にメタノール 90 L を加え、約 60℃で約 3 時間加温抽出した後ろ過し、残渣をメタノール 30 L で洗浄し、約 90 L のメタノール抽出液を得た。この抽出液に大豆油 1.5 kg および水 6.0 kg を加えて混ぜ、真空度 80 mmHg、浴温 60℃、冷却水温 10℃でメタノールを留去した後分液し、油相 5.0 kg および水相 10.5 kg を得た。水相を真空度 20 mmHg、浴温 70℃、冷却水温 10℃で固形分含量が約 80% になるまで濃縮した後別の容器に移し替え、真空度 0.5 mmHg、棚温 60℃で約 18 時間真空乾燥した。得られた固形物を粉碎することによつて、茶葉抽出物の水溶性抗酸化成分の粉末 4.5 kg が得られた。この粉末中のカテキン純度は約 47% でカフェイン含量は約 8% であつた。糖類の主成分は果糖、ブドウ糖およびショ糖であり総量は約 10% であつた。

〔 発 明 の 効 果 〕

本発明の抗酸化剤は、親油性抗酸化剤および親水性抗酸化剤の2種類から成り、親油性抗酸化剤は油脂に良好に分散し、本来油溶性抗酸化剤であるトコフェロールやブチルヒドロキシトルエンなどよりも油脂に対して高い抗酸化活性を示し、また親水性抗酸化剤は、上記油溶性抗酸化剤の水分散性製剤よりも食品中の油脂の酸化防止効果が高かつた。

特許出願人 フジ製糖株式会社
三 共 株 式 会 社
代 理 人 弁理士 櫻 出 庄 治

手続補正書 (自発)

昭和62年3月16日

特許庁長官殿

1. 事件の表示

昭和61年特許願第280984号

2. 発明の名称

抗 酸 化 剤

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

〒103
住所 東京都中央区日本橋本町3丁目5番1号

名称 (185) 三 共 株 式 会 社

代表者 取締役社長 河 村 喜 典 (外1名)

(昭和62年1月1日、住居表示の実施)

4. 代理人

〒140
居所 東京都品川区広町1丁目2番58号

三 共 株 式 会 社 内

電話 492-3131

氏名 弁理士 (6007) 櫻 出 庄 治

5. 補正により増加する発明の数

なし

6. 補正の対象 明細書の発明の詳細な説明の欄

7. 補正の内容 別紙の通り

1. 明細書第3頁第17行目の

「・・・利用される。」の後に次の文章を挿入する。

「例えば、食品では、バター、マーガリン、ピーナツバター、その他の動植物油脂からの油脂食品及び水産物、畜産物の加工品等に使用される。」。

以 上